

0-777718

*На правах рукописи*



**НУРГАЛИЕВА АНЖЕЛИКА АЛИМОВНА**

**ВЫДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ  
В РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОННАХ И ФАКТОРЫ,  
ВЛИЯЮЩИЕ НА ЕГО КАЧЕСТВО**

**05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Казань – 2009**

Работа выполнена на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» в Казанском государственном технологическом университете.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор  
Дьяконов Герман Сергеевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор  
Теляков Эдуард Шархиевич

доктор технических наук, профессор  
Лаптев Анатолий Григорьевич

Ведущая организация:

ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья» (г. Казань )

Защита состоится “ 26 ” июня 2009г. в “ 14 ” часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.06 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан “ 26 ” мая 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000558205

ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.080.06  
и.т.н., профессор

С.И. Поникаров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

В современных кризисных условиях в нефтехимической отрасли промышленности происходит сокращение рынков сбыта и ужесточается конкуренция. Одним из ключевых факторов конкурентоспособности является качество выпускаемой продукции, обеспечивающее ее гарантированный сбыт.

Важным продуктом органического синтеза являются гликоли, которые в свою очередь являются исходным сырьем в производстве синтетических волокон, в том числе полимерного оптического волокна. К качеству этиленгликоля, используемого в производстве полимерного оптического волокна, предъявляются высокие требования, соответственно такой этиленгликоль обладает большей добавленной стоимостью. Основным показателем качества этиленгликоля (наряду с требованиями ГОСТ 19710-83), определяющим его конкурентоспособность и цену на рынке, является пропускание в ультрафиолетовой области спектра, которое влияет на прозрачность полимерного оптического волокна для излучения в данном диапазоне. В соответствии с требованиями ГОСТ 19710-83 для высшего сорта этиленгликоля пропускание в ультрафиолетовой области спектра контролируется по трем длинам волн (220 нм – 75%, 275 нм – 95%, 350 нм – 100%). В тоже время для этиленгликоля, поступающего на производство полимерного оптического волокна, пропускание в ультрафиолетовой области спектра для длины волны 275 нм должно быть не менее 99%. На пропускание в ультрафиолетовой области спектра влияет наличие примесей в этиленгликоле. Даже незначительное их содержание на уровне ppm (миллионных долей) снижает пропускание в ультрафиолетовой области спектра.

Примеси могут возникать не только как побочные продукты реакции гидратации окиси этилен, но и в процессе выделения этиленгликоля. Известно, что гликоли подвержены разложению. На этот процесс влияют многие факторы, но основными являются температура и время пребывания в аппарате. При этом продукты разложения начинают взаимодействовать как между собой, так и с гликолями. В настоящее время до конца не известны все продукты, образование которых возможно в данной системе, и их влияние на пропускание в УФ области спектра. Поэтому важно иметь данные о природе образующихся примесей и условиях их возникновения в процессе. Решить данную задачу невозможно без соответствующих экспериментальных исследований и современной аналитической базы.

Товарный этиленгликоль выделяют из смеси гликолей в ректификационной колонне. Поэтому количество примесей и соответственно качество получаемого этиленгликоля во многом зависит от технологических параметров проведения данного процесса.

Процесс подбора рациональных режимов работы ректификационных колонн необходимо проводить с использованием математических моделей, обладающих необходимой точностью и надежной предсказательностью.

Для моделирования процессов ректификации важную роль играет информация о термодинамических свойствах многокомпонентных систем. В связи с недостатком достоверных экспериментальных данных весьма актуальной является разработка теоретических подходов для определения термодинамических характеристик. Перспективным для этих целей является использование подходов молекулярно-статистической теории, в рамках которой можно получить замкнутую схему расчета термодинамических свойств веществ и их смесей. Использование таких фундаментальных подходов в общей схеме расчета процессов разделения многокомпонентных смесей позволит повысить достоверность получаемых результатов.

**Работа выполнялась в рамках государственных программ:**

- Грант РФФИ №05-08-18126-а «Изучение поведения калорических свойств многокомпонентных газовых и жидких смесей на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия».
- «План приоритетных фундаментальных и прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан на период 2001-2005 годы» по теме «Перспективные ресурсо- и энергосберегающие химические технологии».

**Цели и задачи исследования.**

1. Совершенствование технологии получения этиленгликоля методом гидратации окиси этилена на основе исследования действующего производства на ОАО «Петрокам» г. Нижнекамск.
2. Экспериментальное определение примесей, образующихся в технологической схеме получения этиленгликоля. Анализ возможных вариантов их образования и оценка влияния этих примесей на пропускание этиленгликоля в ультрафиолетовой области спектра.
3. Разработка алгоритма и программного комплекса для исследования тепломассообменных процессов в ректификационной колонне D-2620 ОАО «Петрокам» г. Нижнекамск и определения режимов проведения процесса разделения гликолей, обеспечивающих требуемое качество этиленгликоля.

**Научная новизна.**

1. Экспериментально были определены термобарические условия образования и состав примесей в процессе выделения этиленгликоля в ректификационной колонне.
2. Экспериментально определена степень влияния присутствующих в этиленгликоле примесей на качество товарного этиленгликоля, используемого в производстве оптического волокна.
3. Разработан метод расчета достоверных калорических свойств многокомпонентных систем в изобарных и изохорных условиях, которые необходимы



при моделировании процессов разделения в ректификационных колоннах. Для компонентов разделяемой смеси определены эффективные параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннард-Джонса, которые обеспечивают требуемую точность расчета термодинамических свойств.

#### **Практическая значимость.**

1. Идентифицированы примеси, влияющие на качество этиленгликоля, и экспериментально определены условия их образования в процессе разделения смесей гликолей в ректификационной колонне под вакуумом.
2. Определены условия ведения ректификации в колонне D-2620 ОАО «Петрокам» г. Нижнекамск, обеспечивающие получение высокочистого этиленгликоля, который соответствует требованиям к сырью при производстве оптоволокон.

#### **Результаты, полученные лично автором.**

1. На экспериментальной ректификационной установке проведены исследования процесса разделения смеси гликолей. Проведены хроматографический и УФ - спектроскопический анализы полученных образцов. Проведен анализ влияния идентифицированных компонентов на пропускание в ультрафиолетовой области спектра.
2. Для расчета процесса ректификации разработан алгоритм и на его основе создан программный модуль для определения калорических свойств многокомпонентных систем в изобарных и изохорных условиях на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия.
3. Определены режимы проведения технологического процесса получения высокочистого этиленгликоля в ректификационной колонне D-2620 (ОАО «Петрокам» г. Нижнекамск), обеспечивающие требуемое качество этиленгликоля.

**Апробация работы и научные публикации.** Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 7 научных статьях (русских рецензируемых журналах), обсуждено и доложено на конференциях: XIX Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» ММТТ-19 (Воронеж, 2006 г.), XX Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» ММТТ-20 (Ярославль, 2007 г.), V Всероссийской научно-технической студенческой конференции «Интенсификация тепло- и массообменных процессов в химической технологии» (Казань, 2007 г.), XVI Международной конференции по химической термодинамике (Суздаль, 2007 г.), Региональной конференции «ЖИТЬ В XXI ВЕКЕ» (Казань, 2007 г.), научных сессиях КГТУ (КХТИ) (Казань, 2005-2009 г.), XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ РКТС-12 (Москва, 2008 г.).

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы, приложений и акта, подтвер-

ждающего практическое применение результатов исследований. Диссертация содержит 149 - страниц машинописного текста, 27 - таблиц, 32 - рисунка по тексту, список литературы из 112 - источников отечественных и зарубежных авторов.

Автор выражает благодарность кандидату технических наук, доценту Малыгину Александру Владимировичу, который руководил постановкой и проведением экспериментальных исследований на ректификационной установке в лаборатории «Четкой ректификации» кафедры ПАХТ, и доктору технических наук, профессору Клинову Александру Вячеславовичу за ценные практические советы и рекомендации в процессе выполнения данной работы.

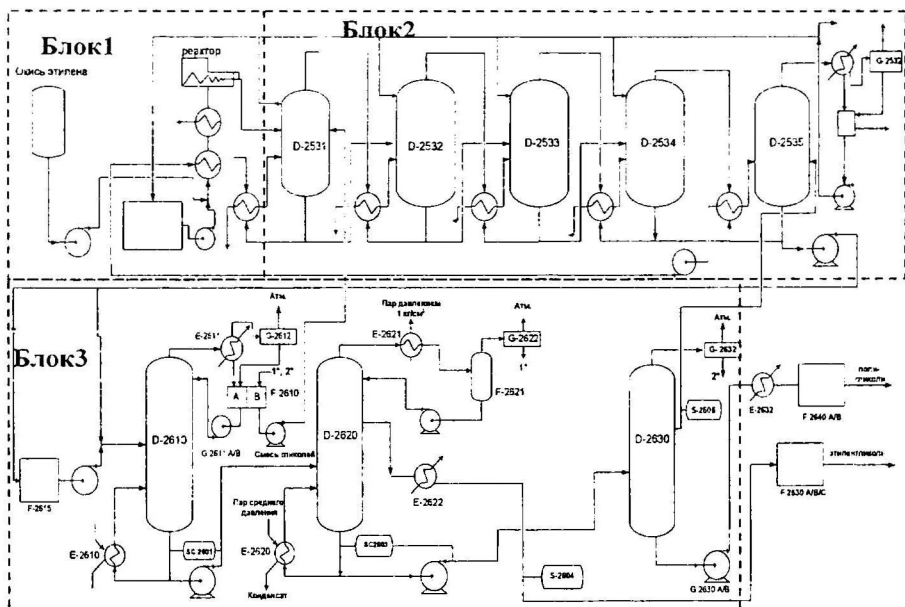
### **Основное содержание работы.**

**Во введении** обоснована актуальность темы и сформулирована цель исследования.

**В первой главе** дан обзор существующих методов получения этиленгликоля, его очистки от примесей. Приводится описание современных технологий процесса получения высокочистого этиленгликоля, применение его в производстве синтетических волокон, перечислены требования, предъявляемые к качеству этиленгликоля, используемого в производстве полимерного оптического волокна (ПОВ). Рассмотрены основные методы расчета процесса ректификации. Дан обзор существующих способов расчета термодинамических характеристик многокомпонентных газожидкофазных систем. Приведены теоретические основы теории интегральных уравнений (ИУ) для частичных функций распределения, используемых для достоверного определения термодинамических свойств многокомпонентных смесей.

**Во второй главе** приведены результаты экспериментальных исследований процесса выделения этиленгликоля. На рис. 1 представлена технологическая схема получения высокочистого этиленгликоля на ОАО «Петрокам» г. Нижнекамск, которая состоит из: узла реакции - Блок 1, узла выпарки - Блок 2 и узла ректификации - Блок 3. Выделение этиленгликоля происходит в колонне D-2620. Для проведения исследований были отобраны образцы из узла ректификации.

Так как прозрачность ПОВ в ультрафиолетовой (УФ) области спектра зависит от пропускания этиленгликоля в УФ области, то данному параметру предъявляются более жесткие требования по сравнению с ГОСТ 19710-83. Отобранные образцы были проанализированы на пропускание излучения в УФ области спектра на УВИ-спектрофотометре СФ-2000 (таблица 1). Из всех образцов наихудшие значения пропускания в УФ области спектра у флегмы колонны D-2620.



**Рис. 1.** Технологическая схема получения высокочистого этиленгликоля.

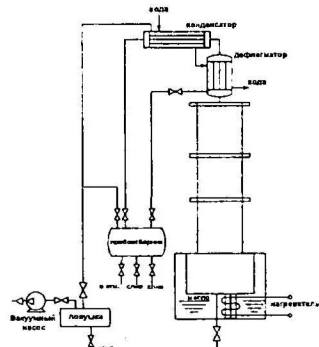


Рис. 2. Схема лабораторной экспериментальной установки.

Анализ образцов на наличие примесей осуществлялся хроматографическим методом на газовом хроматографе «Кристалл-2000 М», оснащённом аналитическим модулем с пламенно-ионизационным детектором и полярной капиллярной колонкой DB FFAP 50x0.32x0.55. По результатам хроматографического анализа был составлен материальный баланс колонны D-2620 (таблица 2), из которого следует, что в ней происходит значительный рост концентраций компонентов с 1-8, что свидетельствует об их образовании в колонне.

**Таблица 1. Пропускание излучения в УФ области спектра.**

Длина волны, нм	Высокоочи- стый этиленг- ликоль, %	Флегма из колонны D-2620, %	Этиленгли- коль из колонны D-2620, %	Питание колонны D-2620, %
220	89,5	82,0	84,0	85,0
275	100	93,0	98,0	96,5
350	100	100,5	101,0	101,6

Целью следующего этапа исследований являлось подтверждение наличия химических превращений

**Таблица 2.** Материальный баланс колонны D-2620.

№	Пита- ние, кг/ч	Флегма, кг/ч	Боковой отбор, кг/ч	Куб, кг/ч	Сдвукa, кг/ч	((P+W+S)-F) /F*100
	F	Ф	P	W	S	
1	0.005854	0.006608	0.006761	0.001658	0.12697	2212.77
2	0.005854	0.013216	0.005258	0.001105	0.093134	1599.64
3	0.030244	0.010573	0.006761	0.004641	0.031079	40.4602
4	0	0.022467	0	0	0.104161	
5	0.009756	0.812784	0.027043	0.00442		222.499
6	0	0.037005	0	0	0.068522	
7	0.016585	0.027754	0.01277	0.003978	0.049448	299.13
8	0	0.037005	0	0	0.002308	
9	8948.849	13214.35	7511.621	317.6402	1139.128	0.21836
10	765.2948	0.076653	0.03155	742.1934	0.000375	-3.014456
11	41.52056	0	0	43.43832		4.61882
12	9756.001	13216	7512	1104.943	1139.604	0.0056

при выделе-  
нии этиленг-  
ликоля и кон-  
центрирование  
образующихся  
примесей с  
целью их по-  
следующей  
иден-  
тификации  
методом хро-  
мато-масс-  
спектромет-  
рии.

**Таблица 3.** Рабочие режимы эксперимен-  
тальной установки.

№ п/п	Температура куба колонны, °С	Давление в колонне, мм рт. ст.
1	138	33.1
2	150	80.0
3	162	180.2

Для этого была использована лабо-  
раторная экспериментальная уста-  
новка, оснащенная вакуумной сис-  
темой (рис. 2). Диаметр колонны 30  
мм, высота насадочного слоя 2 м.

**Таблица 4.** Идентификация компонентов,  
присутствующих в исследуемых образцах.

	Компонент	Химическая формула
1	ацетальдегид	$C_2H_4O$
2	2 метил-1,3 диоксолан	$C_4H_8O_2$
3	н- диоксан	$C_4H_8O_2$
4	кротоновый альдегид	$C_4H_6O$
5	гликольальдегид	$C_2H_4O_2$
6	муравьиная кислота	$CH_2O_2$
7	уксусная кислота	$C_2H_4O_2$
8	1,2- пропиленгликоль	$C_3H_8O_2$
9	этиленгликоль	$C_2H_6O_2$
10	краун-эфир	$C_8H_{16}O_4$
11	диэтиленгликоль	$C_4H_{10}O_3$
12	триэтиленгликоль	$C_6H_{14}O_4$

На лабораторной установке была про-  
ведена серия разгонок образцов флег-  
мы и питания колонны D- 2620. Иссле-  
дования проводились при различных  
давлениях верха колонны, чтобы про-  
анализировать влияние температуры  
процесса на смесь гликолей, данные  
режимы представлены в таблице 3.  
Ректификационная колонна выводил-  
ась на заданные параметры процесса,  
при которых работала в течение двух  
часов при бесконечном флегмовом  
числе, по истечении этого времени  
проводился отбор проб дистиллята и  
кубовой жидкости колонны, которые

взвешивались (для составления материального баланса) и поступали на хро-

матографический анализ. Результаты исследований показали, что, во-первых, в системе происходят химические превращения, во-вторых, с ростом температуры процесса происходит рост, как числа самих образующихся примесей, так и их концентраций.

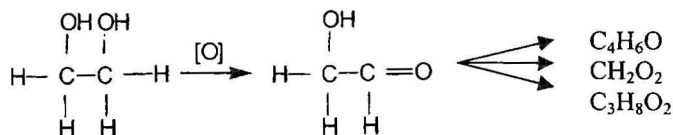
Идентификация этих примесей проводилась методом хромато-масс-спектрометрии и затем подтверждалась путем ввода некоторых из предполагаемых компонентов в образцы при хроматографическом анализе. В данной работе для исследований использовался DFS хромато-масс-спектрометр с двойной фокусировкой, высокого разрешения (Thermo Fisher Scientific), результаты представлены в таблице 4.

В таблице 5 представлен материальный баланс по некоторым компонентам для одной из разгонок. Как следует из результатов, общее количество этих примесей осталось практически неизменным, однако изменилось их соотношение. В ходе опыта концентрация гликолевого альдегида уменьшилась примерно в 25 раз, и одновременно выросли концентрации компонентов № 2,3,4 (таблица 4) - в 50, 8.5 и 11 раз, соответственно.

Таблица 5. Материальный баланс по ключевым компонентам.

№ п/п	Наименование компонентов	Содержание в исходной смеси, $x_0$ , гр.	Содержание после разгонки, $x$ , гр.	$(x-x_0)/x_0$
1	Гликолевый альдегид	0,221372	0,008954	-0,96
2	Кротоновый альдегид	0,001309	0,066926	50,13
3	Муравьиная кислота	0,003926	0,037385	8,52
4	1,2-пропиленгликоль	0,006107	0,071553	10,72
5	Общее количество легко- и среднекипящих примесей	0,2457987	0,23424695	-0,05

По результатам проведенных исследований и, основываясь на литературных данных, было сделано предположение о наиболее вероятных химических превращениях, протекающих в колонне:



Этиленгликоль при окислении кислородом образует гликолевый альдегид, который в свою очередь, являясь термически нестойким, разлагается в условиях процесса, продукты разложения которого приводят к образованию указанных примесей.

Подтверждением данного вывода является наличие этих примесей на хроматограммах образцов, отобранных из приемника конденсата F-2610, где скапливаются продукты конденсации паров, сдуваемых из колонны D-2620 и D-2630 (рис. 1).

Далее было проведено фракционирование питания колонны D-2620 с целью получения проб этиленгликоля с различным содержанием примесей и их анализ на пропускание в УФ области спектра. Фракционирование осуществлялось путем отбора проб из стакана дефлегматора лабораторной установки с интервалом 15 минут. До отбора первой пробы колонна работала при бесконечном флегмовом числе в течение часа. В результате было получено более 60 фракций с разным содержанием примесей, которые были проанализированы на состав и пропускание в УФ области спектра. Полученные результаты фракционной разгонки для питания колонны D-2620 (рис. 3) позволяют говорить о достаточно сложной зависимости пропускания для длины волны 275 нм от состава примесей в этиленгликоле.

Для проведения анализа все примеси условно были разделены на «легкие», время выхода которых на хроматограмме меньше времени выхода воды, «средние» - между временем выхода воды и временем выхода этиленгликоля и «тяжелые» - после времени выхода этиленгликоля. Такое деление оказывается удобным, так как легкие примеси, вода и часть средних примесей удаляются в технологической схеме в колонне D-2610, средние примеси выводятся в колонне D-2620. По полученным результатам стало видно, что в первой фракции отгоняется большая часть легких и средних примесей, а пропускание имеет низкое значение. Начиная с 3-ей фракции, содержание легких и средних примесей находится в пределах 10 ppm для каждой, и до 17 фракции происходит медленное снижение концентраций примесей (с небольшими колебаниями). При этом, как следует из рис. 3, происходит увеличение пропускания. Начиная с 18 фракции, увеличилась концентрация примесей, что сопровождалось ухудшением пропускания. Это связано с увеличением температуры кипения смеси в кубе колонны, вызванное уменьшением концентраций этиленгликоля и объема смеси в кубе, что привело к увеличению разложения гликолей в кубе колонны. По данным анализа фракций разгонки питания колонны D-2620 можно сделать вывод, что тяжелые примеси: компонент №10 (краун-эфир) даже в больших концентрациях не оказывает заметного влияния на пропускание в УФ области.

Таким образом, на пропускание для длины волны  $\lambda=275$  нм оказывают влияние, как легкие, так и средние примеси, и невозможно выделение отдельного компонента с преимущественным влиянием на этот показатель. Поэтому можно говорить о доли влияния каждого компонента на величину пропускания в ультрафиолетовой области и необходимо решить задачу по определению этой доли. Один из возможных вариантов состоит в рассмотрении пропускания, как функции от состава примесей. Согласно закону поглощения света, зависимость поглощения света от концентрации поглощающих веществ в непоглощающих растворителях является линейной. В литературе не

удалось найти показателей поглощения для компонентов системы на длине волны  $\lambda=275$  нм.

Ввиду малого диапазона изменений концентраций примесей использовали функцию линейной регрессии следующего вида:

$$S = 1 - \sum_{i=1}^n F_i x_i, \quad (1)$$

что соответствует закону поглощения. Здесь  $S$  - пропускание в УФ области спектра, в долях,  $n$  - число рассматриваемых компонентов примеси;  $x_i$  - концентрация  $i$ -го компонента;  $F_i$  - коэффициент, отражающий степень влияния  $i$ -го компонента на величину  $S$ .

Приближение функции линейной регрессии к экспериментальным данным осуществлялось с помощью метода наименьших квадратов. Минимизировалась сумма квадратов отклонений экспериментальных значений  $S^{\text{exp}}$  от их оценки  $S$  (1), тогда целевая функция запишется следующим образом:

$$\Phi = \sum_{j=1}^K \left[ S_j^{\text{exp}} - \left( 1 - \sum_{i=1}^n F_i x_{ij} \right) \right]^2, \quad (2)$$

здесь индекс  $j$  означает номер эксперимента,  $K$  - количество экспериментальных точек,  $S^{\text{exp}}$  - значение пропускания в  $j$  эксперименте.

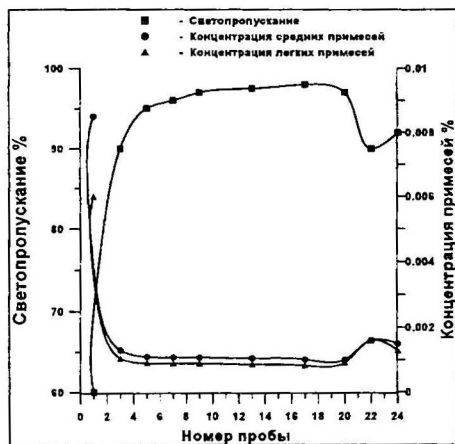


Рис. 3. Зависимость пропускания в УФ области спектра при  $\lambda=275$  нм от состава примесей.

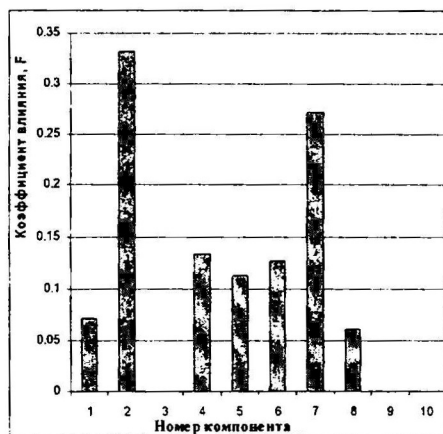


Рис. 4. Степень влияния компонентов на пропускание этиленгликоля в УФ области спектра  $\lambda=275$  нм, по оси X- номер компонента в соответствии с таблицей 4.

Результаты решения данной задачи представлены на рис. 4. Анализ обработки данных по влиянию на пропускание показал, что существенное влияние на пропускание в УФ области спектра оказывают как легколетучие, так и примеси, близкие по летучести к этиленгликолю. В этой связи необходимо тщательно очищать этиленгликоль как от легких (колонна D-2610), так и от средних примесей, удаляемых со сдвуквой в колонне D-2620.

**В третьей главе** проведено моделирование процесса ректификации многокомпонентной смеси гликолей в ректификационной колонне D-2620 (рис. 5). Эта колонна предназначена для получения высокочистого этиленгликоля и снабжена двумя пакетами насадок и 4-мя однопоточными тарелками. Колонна работает при остаточном давлении 80-100 мм рт.ст. Питание в колонну подается между двумя пакетами насадок из куба колонны D-2610 (рис. 1). С верха колонны отводятся легколетучие примеси, а из куба – полигликоли. На 1-ю тарелку верха колонны D-2620 подается флегма насосом G-2621 из сборника F-2621. После 4-ой тарелки над верхним пакетом насадки из «бокового кармана» колонны D-2620 отводится товарный этиленгликоль.

В качестве модели для описания процесса в ректификационной колонне использовался метод теоретических тарелок для сложной колонны с учетом теплового баланса.

Общий материальный баланс для ступени  $j$ :

$$V_{j-1} + L_{j+1} + F_j = V_j + L_j + W_j, \quad (3)$$

Покомпонентный материальный баланс:

$$V_{j-1} y_{i,j-1} + L_{j+1} x_{i,j+1} + F_j z_{i,j} = V_j y_{i,j} + L_j x_{i,j} + W_j x_{i,j}. \quad (4)$$

где  $L_j$ ,  $V_j$  – мольные потоки пара и жидкости;  $F_j$  – суммарный поток питания на тарелку  $j$ ; для всех тарелок, кроме тарелок питания  $F_j = 0$ ;  $W_j$  – боковой отбор; для всех тарелок, кроме тарелок бокового отбора  $W_j = 0$ ;  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  – мольные доли компонента  $i$  в жидкости, паре и питании на тарелке  $j$ , соответ-

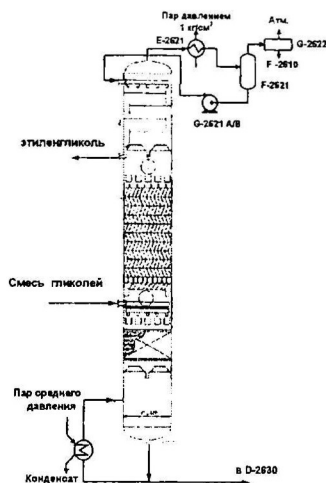


Рис. 5. Ректификационная колонна D-2620.



ственно. Для модели теоретической тарелки концентрации выходящих потоков пара и жидкости  $x_i, y_i$  связаны условиями равновесия:

$$y_i^* = f(x_i). \quad (5)$$

Тепловой баланс:

$$V_{j-1}C_{p,j-1}^V T_{j-1} + L_{j+1}C_{p,j+1}^V T_{j+1} + F_j C_p^F T_j^F = V_j C_{p,j}^V T_j + L_j C_{p,j}^L T_j + W_j C_{p,j}^L T_j \quad (6)$$

где  $C_p^V, C_p^L, C_p^F$  - изобарная теплоемкость пара, жидкости и потока питания, соответственно. Данную модель также необходимо дополнить уравнением состояния. Учет химических превращений, протекающих в промышленной колонне, осуществлялся путем ввода продуктов реакции в куб колонны. Массовый расход данного потока определялся из материального баланса, полученного из промышленных и экспериментальных данных.

Давление по колонне распределялось линейно по промышленным значениям перепада давления. Куб рассматривался как полный испаритель, дефлегматор - парциальный. Количество тарелок определялось путем соответствия расчетных данных потоков, выходящих из колонны: боковой отбор, орошение, куб с промышленными данными для колонны D-2620.

Известно, что точность расчета процесса ректификации с использованием модели теоретической тарелки зависит только от достоверности определения термодинамических свойств многокомпонентных газовых и жидких смесей на линиях насыщения.

Все необходимые в расчетах термодинамические свойства определялись на основе теории ИУ для частичных функций распределения, в рамках которой практически все термодинамические свойства можно определить на основе информации о взаимодействии между атомами и молекулами вещества.

Данный выбор определяется большими возможностями теории ИУ по сравнению с известными полуэмпирическими методами расчета термодинамических свойств. Например, для расчета ректификации необходимы модели для расчета коэффициентов активности, теплоемкости или энтальпии, давления насыщенных паров и плотностей для многокомпонентных смесей. При применении полуэмпирических моделей необходимо использовать разные модели, которые не имеют общих основ, ограничены по области применения и требуют проверки адекватности для каждой конкретной технологической системы и условий расчета. В полуэмпирических моделях также содержатся параметры, определить которые можно только по экспериментальным данным для бинарных смесей. Для некоторых компонентов рассматриваемой системы такие данные отсутствовали. Кроме того, часто при рассмотрении многокомпонентной смеси многие термодинамические свойства опре-

деляются по правилу аддитивности, что может вносить значительную ошибку.

Теория ИУ имеет строгие основы и позволяет рассчитать любые термодинамические свойства, как для одно-, так и для многокомпонентных систем, во всей области термодинамических состояний, включая границы. Единственной исходной информацией являются потенциалы межмолекулярного взаимодействия компонентов смеси. В хорошем приближении межмолекулярное взаимодействие можно описать сферически-симметричными потенциалами, что было продемонстрировано в ранее полученных результатах<sup>1</sup>.

В данной работе межмолекулярное взаимодействие описывалось потенциалом Леннард-Джонса (ЛД):

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (7)$$

где  $\epsilon, \sigma$  - параметры потенциала взаимодействия,  $r$  - расстояние между молекулами.

Значения параметров для компонентов рассматриваемой смеси определялись по термодинамическому поведению чистых веществ. Перекрестные параметры определялись по известному правилу смешения Бертло-Лоренца.

Термодинамические свойства, необходимые для моделирования процесса ректификации, рассчитывались на основе следующих известных соотношений:

$$\text{- давление: } P = \rho k_B T - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \int_0^{\infty} g_{ij}(r) \frac{d\varphi_{ij}(r)}{dr} r^3 dr, \quad (8)$$

$$\text{- внутренняя энергия: } E = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi N \rho \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \int_0^{\infty} g_{ij}(r) \varphi_{ij}(r) r^2 dr, \quad (9)$$

- коэффициент активности:

$$\ln(\gamma_i) = 4\pi \rho \sum_{j=1}^m x_j \int_0^{\infty} \left( \frac{1}{2} h_{ij}^2(r) - C_{ij}(r) - \frac{1}{2} h_{ij}(r) C_{ij}(r) + F_{ij}(r) \right) r^2 dr, \quad (10)$$

<sup>1</sup>

Г.С.Дьяконов, А.В. Клинов, А.В.Малыгин // Описание термодинамических свойств n-алканов на основе сферически симметричного потенциала межмолекулярного взаимодействия // Вестник КГТУ, 2002. № 1-2, с. 355-368.

где  $C_{ij}(r)$  - прямая корреляционная функция,  $h_{ij}(r)$  - полная корреляционная функция,  $g_{ij}(r)$  - функция распределения;  $\rho$  - плотность компонента  $i$ ;  $N$  - число частиц;  $k_B$  - константа Больцмана;  $T$  - температура,  $x_i$  - мольная доля  $i$ -го компонента,  $F_{ij}(r)$  - функция, которая может быть аппроксимирована с помощью прямой и корреляционной функций.

Входящие в выражения (8-10) функции распределения определялись из ИУ Орнштейна-Цернике (ОЦ), для чего использовался программный комплекс, являющийся разработкой научной группы Дьяконова Г.С. Этот программный комплекс был дополнен собственными методиками для расчета производных термодинамических функций в изобарных условиях, которые необходимы в процессе ректификации. По выражениям (8-10) на основе строгих термодинамических соотношений можно рассчитать любые термодинамические свойства, а также условия фазового равновесия, например, изобарную теплоемкость можно определить следующим образом:

$$\frac{C_p}{Nk_B} = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial H}{\partial \theta} \right|_P = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial E}{\partial \theta} \right|_P - \frac{P}{\rho^2} \left. \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right|_P, \quad (11)$$

здесь  $H$  - энтальпия,  $\theta = k_B T$ .

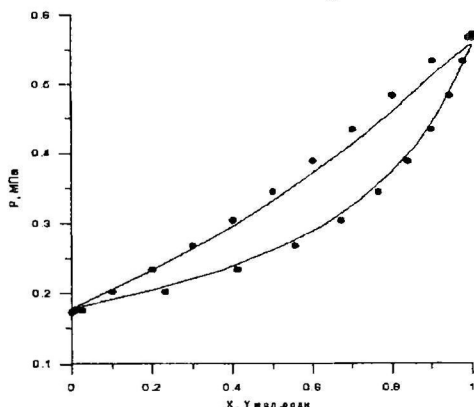


Рис. 6. Равновесие пар-жидкость в системе МЭГ-ДЭГ при  $T=540$  К: геометрические фигуры - экспериментальные значения, линии - расчет.

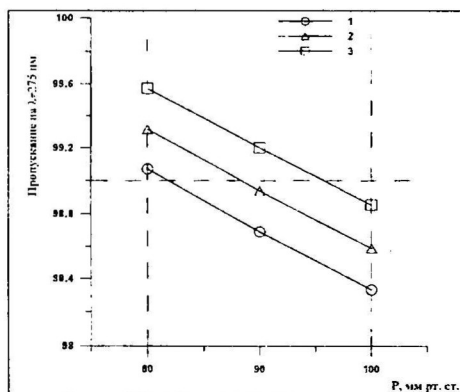
Точность разработанных методик проверялась для модельных систем, путем сравнения с данными молекулярной динамики и Монте-Карло, и для реальных веществ путем сравнения с физическим экспериментом. Результаты такого сравнения представлены в на рис.6 и в таблице 6.

Таблица 6. Изобарная теплоемкость бутана.

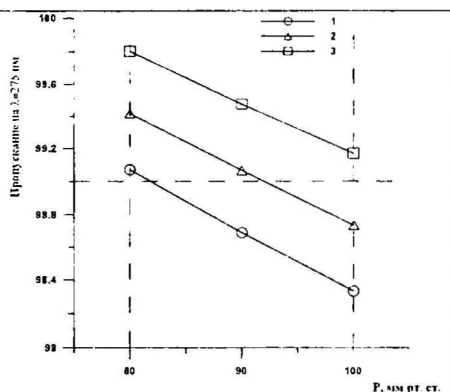
T, K	P, (МПа)	$\rho$ , (кг/м <sup>3</sup> ), [эксп]	$\rho$ , (кг/м <sup>3</sup> )	$C_p$ , Дж/(моль К), [расчет]	$C_p$ , Дж/(моль К), [эксп]
300	0,05	1,182	1,18	107,66	100,1
	0,2	4,964	4,92	109,51	103,8
	0,4	570,7	572,94	130,08	142,9
	5	578,4	580,59	129,36	140,9
360	0,1	1,973	1,97	123,14	115,4
	0,3	6,121	6,08	124,33	117,8
	0,5	10,59	10,46	125,77	120,7
	1	23,8	23,01	131,36	131,8
	5	504,9	502,08	148,58	162,6
480	0,2	2,948	2,94	151,43	144,6
	0,6	9,07	9,02	152,33	146,2
	2	33,40	32,65	156,58	153,9
	3	54,66	52,56	161,29	162,7
	5	114,90	105,96	181,84	199,8

Таблица 7. Сравнение с промышленными данными для колонны D-2620.

Состав примесей, масс.доли %	Орошение		Боковой отбор (целевой продукт)		Куб	
	Промышленные данные	Расчет	Промышленные данные	Расчет	Промышленные данные	Расчет
ацетальдегид	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,39 \cdot 10^{-5}$
2 метил-1,3диоксолан	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$7,53 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$6,68 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,348 \cdot 10^{-5}$
n-диоксан	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$8,805 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$7,95 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,768 \cdot 10^{-5}$
кетоновый альдегид	$2,623 \cdot 10^{-3}$	$1,104 \cdot 10^{-3}$	$1,595 \cdot 10^{-4}$	$9,88 \cdot 10^{-5}$	$1,436 \cdot 10^{-4}$	$4,929 \cdot 10^{-5}$
муравьиная кислота	$1,531 \cdot 10^{-3}$	$1,102 \cdot 10^{-3}$	$8,135 \cdot 10^{-5}$	$1,026 \cdot 10^{-4}$	$2,532 \cdot 10^{-4}$	$6,856 \cdot 10^{-5}$
уксусная кислота	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,671 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,373 \cdot 10^{-4}$
1,2- пропиленгликоль	$2,726 \cdot 10^{-3}$	$1,484 \cdot 10^{-4}$	$1,591 \cdot 10^{-4}$	$2,679 \cdot 10^{-4}$	$1,432 \cdot 10^{-4}$	$1,593 \cdot 10^{-4}$
этиленгликоль	99,99262	99,99351	99,99873	99,99871	28,74572	27,5123
диэтиленгликоль	-	-	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$4,39 \cdot 10^{-4}$	67,32137	68,75665
триэтиленгликоль	-	-	0	0	3,931	3,730458



**Рис.7.** Зависимость пропускания в УФ области спектра при  $\lambda=275$  нм от величины сдвухи и давления в колонне D-2620: 1 – заводской режим, 2 – увеличение сдвухи на 10%, 3 – увеличение на 20%.



**Рис.8.** Зависимость пропускания в УФ области спектра при  $\lambda=275$  нм от величины орошения и давления в колонне D-2620: 1 – заводской режим, 2 – увеличение орошения на 10%, 3 – увеличение на 20%.

Для проверки адекватности модели расчета ректификационной колонны D-2620 ОАО «Петрокам» г. Нижнекамск использовались промышленные данные при расходе питания 9753 кг/час (таблица 7). Далее были проведены расчеты колонны D-2620 для определения режимов, обеспечивающих состав и количество примесей в этиленгликоле, при котором пропускание по УФ области спектра не ниже 99 % ( $\lambda=275$  нм). Для оценки пропускания в УФ области использовалась функция S (1).

Для улучшения качества получаемого продукта рекомендовано несколько вариантов режимов технологического процесса (рис. 7,8). Оптимальная область ограничена давлением 0.011 – 0.0133 МПа (80-100 мм рт. ст.), исходя из производственных возможностей ректификационной установки. Как видно из рисунков 7,8, необходимое качество продукции обеспечивается или увеличением сдвухи или увеличением орошения колонны.

Полученные результаты были приняты к использованию на ОАО «Петрокам» г. Нижнекамск. Использование полученных результатов моделирования колонны ректификации многокомпонентной смеси гликолей позволило обеспечивать требуемое качество товарного этиленгликоля, что повышает конкурентноспособность продукции ОАО «Петрокам» (производительность установки 84 тыс.т/год) на рынке этиленгликоля.

### **Основные результаты и выводы.**

1. Методом хроматографии, УФ – спектроскопии и масс-спектропии идентифицированы примеси, присутствующие в товарном этиленгликоле.
2. Экспериментально определены термобарические условия возникновения примесей в процессе разделения смесей гликолей, влияющих на качество этиленгликоля. Определены степени влияния этих примесей на пропускание в УФ области спектра.
3. Для описания процессов тепломассообмена разработана методика расчета калорических свойств многокомпонентных систем в изобарных и изохорных условиях на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Полученные методики использованы в общей схеме расчета и моделирования процесса разделения многокомпонентной смеси гликолей в ректификационной колонне. Для компонентов рассматриваемой смеси определены эффективные параметры потенциала ЛД.
4. На основе математического моделирования для ректификационной колонны D-2620 процесса получения этиленгликоля ОАО «Петрокам» г. Нижнекамск определены режимы ее работы, позволяющие получать высокочистый этиленгликоль с необходимым пропусканием в УФ области спектра.

### **Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах.**

#### **Статьи:**

1. Дьяконов, Г.С. Примеси, сопутствующие процессу выделения этиленгликоля методом ректификации, и анализ их влияния на показатель качества продукта/ Г.С.Дьяконов, А.В.Клинов, А.В.Малыгин, А.А. Нургалиева// Вестн. Казанск. технол. ун-та. - Казань: КГТУ - 2009. - №4. – С. 192-199.
2. Дьяконов, Г.С. Моделирование процесса выделения высокочистого этиленгликоля в сложной ректификационной колонне/ Г.С.Дьяконов, А.В.Клинов, А.В.Малыгин, А.А. Нургалиева// Вестн. Казанск. технол. ун-та. - Казань: КГТУ - 2009. - №4. – С. 199-204.
3. Тарзиманов, А.А. Избыточные характеристики бинарных Леннард-Джонсовых систем в рамках теории интегральных уравнений для частичных функций распределения/ А.А.Тарзиманов, А.В.Клинов, А.В.Малыгин, А.А.Нургалиева// Журн.физ.химии. - 2008. - Т.82. -№1.- С. 53-58.
4. Тарзиманов, А.А. Избыточные функции трехкомпонентных Леннард-Джонсовых систем на основе бинарных функций распределения/ А.А.Тарзиманов, А.В.Клинов, А.В.Малыгин, А.А.Нургалиева// Журн.физ.химии. - 2008. - Т.82. -№8.- С. 1407-1412.
5. Дьяконов, Г.С. Определение изобарной теплоемкости n-алканов на основе сферически-симметричного потенциала межмолекулярного взаимодейст-

вия/ Г.С.Дьяконов, А.В.Клинов, А.В.Малыгин, А.А.Нурғалиева// Вестн. Казанск. технол. ун-та. - Казань: КГТУ - 2008. - №3. - С. 64-70.

6. Дьяконов, Г.С. Описание термодинамических свойств моно- и диэтиленгликоля на основе сферически-симметричного потенциала межмолекулярного взаимодействия/ Г.С.Дьяконов, А.В.Клинов, А.В.Малыгин, А.А.Нурғалиева// Вестн. Казанск. технол. ун-та. - Казань: КГТУ - 2008. - №3. - С. 71-77.

7. Дьяконов, Г.С. Исследования термодинамического поведения флюидов со степенным потенциалом межмолекулярного взаимодействия/ Г.С.Дьяконов, А.В.Клинов, А.В.Малыгин, А.А.Нурғалиева// Вестн. Казанск. технол. ун-та. - Казань: КГТУ - 2005. - №2. - С. 90-96.

**Материалы конференций:**

1. Тарзиманов, А.А. Определение теплоемкости n-алканов в изобарных условиях на основе двухчастичной функции распределения/ А.А. Тарзиманов, А.В.Клинов, А.В.Малыгин, А.А. Нурғалиева// Материалы XII Рос. конф. по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-12), - Москва, 2008, т.3, - С. 136-138.

2. Tarzimanov, A.A. Research of behaviour of excess functions of calorific properties of multicomponent mixtures within the framework of the theory of integral equations/A.A. Tarzimanov, G.S.Djakonov, A.V.Klinov, A.V.Malygin, A.A.Nurgalieva //XVI Intern. conf. on chem. thermodynamics in Russia (RCCT 2007)/ X Intern. conf. on the problems of solvation and complex formation in solutions. Abstr., v.1, Suzdal, July 1-6, 2007. - P. 3/S 312.

3. Дьяконов, Г.С. Метод расчета термодинамических характеристик многокомпонентных систем в изобарных условиях/ Г.С.Дьяконов, А.В.Клинов, А.В.Малыгин, А.А. Нурғалиева// Материалы XX Межд. научной конф. «Математические методы в технике и технологиях» ММТТ-20, - Ярославль, 2007, т.3, - С. 5-7.

Соискатель



А.А.Нургалиева

Заказ № 181

Тираж 90 экз.

Издательство Казанского государственного технологического университета  
Офсетная лаборатория